

<Publication of Patent Application No.40-26525>

Abstract

The present invention relates to a hydrothermal synthesis method of a gigantic crystal colored corundum monocrystal, wherein the shape of the crystal and a hue thereof are adjusted as desired. The gigantic crystal colored corundum monocrystal are adjusted by: fulfilling an aluminium hydroxide in a pressure vessel; adding water or solution of alkali in water as solvent, a 0.001 to 1 mol/l of a fluoride soluble to water, and 0 to 5 mol/l of metal salts soluble to water or solution of alkali in water as a coloring agent so as to make the added material 20 to 80% of the remaining free space in the vessel; and heating the vessel to be 385 to 500°C to cause 0 to 100°C temperature difference between the material part and the crystal part so that a colored layer is formed on a surface of the corundum seed crystal suspended in the crystal part.

巨大晶コランダム単結晶の製造法

特 願 昭 37—49650
出 願 日 昭 37.11.7
発 明 者 山口悟郎
東京都杉並区荻窪 3 の 56
同 柳田博明
東京都杉並区大宮前 6 の 414
同 小野修一郎
東京都練馬区下石神井 2 の 1844
同 副島繁雄
名古屋市中村区稻葉地町 8 の 1
出 願 人 日本碍子株式会社
名古屋市中村区堀田通 2 の 1
代 表 者 野淵三治
代 理 人 弁理士 杉村信近 外 1 名

図面の簡単な説明

第 1 図は圧力容器内温度とアルカリ溶液に対するアルミナの溶解度との関係を示す特性図、第 2 図は添加物によつて結晶形の変化する一例を示す結晶面図、第 3 図は容器内における水の充填率と温度から一義的に定まる圧力の充填率と温度に対する関係図表である。

発明の詳細な説明

本発明は巨大晶コランダム単結晶の製造法に関するものである。

コランダム単結晶（着色している場合ルビー、サファイア、エメリー等）が装飾品、研削材、軸受、光学用機器素子として用いられていることはすでに知られている。このコランダム単結晶の人工的な製造法には、ベルヌーイ法と称する火焰溶融法が用いられているが、2000℃ 以上の高温を必要とするため、結晶にひずみが入りやすく、ひずみを除去するためには注意深い徐冷操作が必要である。このため近來水熱合成法による単結晶の育成法をコランダムに應用しようという試みがなされはじめた。しかしこのような提案は実際にコランダム単結晶を育成しようとする場合に決定的な困難を生ずる。まず温度、圧力条件であるが 395℃ 以上反応容器の自由空間の 65% 以上を水溶液で充填しなければならないというような条件は、水晶の水熱合成の際の温度、圧力より高温高圧であり、装置的にも困難性がある。次には反応容器の上部の低温部に、コランダム種子結晶を懸吊し、下部の高温部に原料の水酸

化アルミニウムその他のアルミナを置くが、下部の高温部は 385℃ 以上ですでにコランダムの安定領域となり原料は自発的にコランダムに変成してしまい、実際には上部と下部の間にはコランダムの溶解度の温度変化分の溶解度差しか得られず結晶の成長をもたらしには不充分である。また、水酸化アルミニウムが自発的にコランダム化するために、種子結晶部に雑晶コランダムが付着する結果を生じ、種子結晶の成長は対果的には行われず均一にも成長しない。

本発明は圧力容器中に水酸化アルミニウムを充填し、その残存自由空間の 20～80% となるよう溶媒としての水またはアルカリ水溶液と、水に可溶性の弗化物 0.001～1 モル/ℓ と、着色剤としての水またはアルカリ水溶液に可溶性の金属塩類 0～5 モル/ℓ とを加え、385～500℃ に加熱し、圧力容器内の原料部と結晶部との間に 0～100℃ の温度差をつけ、結晶部に懸吊したコランダム種子結晶の表面に着色層を形成し結晶の形状および色相を任意所望のように調整することを特徴とする巨大晶着色コランダム単結晶の水熱合成法に係るものである。

本発明の製造法の原理を説明するとまず圧力容器中に充填率が容器内の自由空間即ち水酸化アルミニウムを収容した残りの空間の 20～80% となるように溶媒としての水またはアルカリ水溶液を入れる必要がある。この理由は充填率が 80% 以上となると圧力が高くなり過ぎ装置的に実施困難となるので充填率の上限は 80% と限定した。また溶媒の充填率を 20% 以上とする理由は溶媒 20% 以下ではコランダム結晶の表面が乱れるので好ましくなく、以上の理由で充填率を 20～80% を適当と認めたものである。

次に本発明において弗化物を 0.001～1 モル/ℓ を添加する理由は下記の通りである。

a 公知の方法よりも、簡単な手段で、結晶成長に必要な条件を得ることができること。

公知の方法では反応温度 395℃、反応容器の自由空間の容積の 65% 以上を占める水またはアルカリ水溶液を封入しなければ結晶成長に必要な条件を得ることはできなかった。

これに対し、本発明では、水酸化アルミニウムに少量の弗化物を加えることにより、弗素イオンの作用により、反応温度 385～395℃、反応容器の自由空間の容積の 20～65% 未満の水またはアルカリ水溶液にて、充分結晶成長に必要な条件を得ることができるのである。

なお充填率が20%未満であると本発明でも結晶表面がみだれて不可である。

- b 本発明によつて公知の方法と同じ容積比の水溶液を用いるとこれに比し、結晶表面の緻密な製品が得られること。

本発明の方法である水酸化アルミニウムに弗化物を0.001~1モル/lを添加し、水またはアルカリ水溶液の容積比を65%以上80%とすることによつてえられた結晶の品質と、公知の方法であるところの水酸化アルミニウムのみを充填し、水またはアルカリ水溶液を自由空間の65%以上添加してえられたものの品質とを、それぞれ同じ容積比のものについて比較すると、本発明の方が結晶表面が飛躍的に緻密になるのである。

なお充填率を80%以上にするのは公知の方法でも、本発明でも装置的に困難である。

反応温度の上限は弗素イオンの添加に関係があり、弗素イオンの添加の効果が認められるのは500℃までであるので500℃をその上限とした。

反応温度の下限を385℃と定めた理由は第1図に示すごとく385℃以上ではコランダム結晶相の方がベーマイト結晶相より安定のためである。第1図について説明すると第1図は圧力容器内温度とアルカリ溶液に対するアルミナの溶解度との関係を示すもので

$$\text{アルミナの溶解度} = \frac{x_{A\infty}}{x_{OH}} = \frac{\text{溶液中の飽和溶解アルミナ当量数}}{\text{溶液中の水酸基当量数}}$$

図示のごとく385℃以上ではベーマイトの溶解度がコランダムの溶解度より高くなるので385℃以上ではコランダムの結晶相が安定となり、反応容器中の水酸化アルミニウムはベーマイト相を経てコランダムの結晶相に変わるので反応温度は少くとも385℃以上を必要とする。

次に弗素イオンを添加する効果と圧力を上げる効果とは同じであり、弗化物の添加量の少いときは水溶液の充填率を大とし、圧力を高め弗化物の添加量の大きいときは水溶液の充填率を小さくする圧力を下げても反応が満足に進行することができる。弗化物の添加により圧力を下げることのできる理由は弗素イオンの添加により水酸化アルミニウムの急激な分解溶出を妨げるためである。このことは水溶液の充填率を増し、容器内の反応圧力を上げると同様の効果がある。このように弗素イオンを原料中に入れると水酸化アルミニウムが自発的にコランダム化するのを妨げる効果を生ずるため、コランダム結晶の成長にあつては、コランダムとベーマイトとの溶解度差を利用することにより格別温度差を設けずとも原料部または結晶部に設け

た種子結晶の表面にコランダム単結晶を生成させることができる。

以上の理由により原料部と結晶部との間には温度差を0~100℃つけるようにしたもので、温度差が全然なくてもよいが、温度差を設け上方結晶部を原料部より低温とする方が反応が早く完結する。また以上の理由で弗化物を原料部に入れておくと種子結晶は上方の結晶部に必ずしも懸吊する必要なく、原料部に水酸化アルミニウムと一緒に混在させて置いてもこの種子結晶の表面にコランダムの単結晶が生長するのであり、この場合に水またはアルカリ可溶性の金属塩を混在させることによりコランダムの単結晶が着色せられ任意の色相のものが得られるのである。

従来法であると反応容器の上部の低温部にコランダムの種子結晶を懸吊し下部高温部に原料の水酸化アルミニウムその他のアルミナを置いて高温高圧をかけた場合に水酸化アルミニウムよりコランダムの溶解度の方が小さいので下部原料部において水酸化アルミニウムが自発的にコランダムに転移する。

このような場合に弗化物が原料部に入っていると水酸化アルミニウムが自発的にコランダム化するのを妨げる効果がある。これはコランダム結晶の成長に当つて第1図に示すようにコランダムの溶解度がベーマイトの溶解度よりも385℃以上で大となる現象を利用して原料部においてコランダムの生成を阻止し上部の低温部に設けた種子結晶に巨大晶を生成することができる。即ち下部原料部においては原料が水酸化アルミニウムのままでコランダムと転移せず水酸化アルミニウムの溶解度をもっている。これに対して上部低温種子結晶部においてはコランダムの種子結晶が懸吊してあるので結晶成長の対象物はコランダムの溶解度をもつものと見做される。この結果容器内の上部と下部の間には溶解度差が比較的大となる。このため本発明であるとコランダムの種子結晶の表面において結晶成長が充分に行われるようになるのである。このため反応装置には種子結晶部と原料部との間に必ずしも温度差をつける必要がなくなる。このため本発明においては圧力容器内の温度差は0~100℃としたもので装置は極めて小型にすることができる。同様の効果によつて水酸化アルミニウムがコランダムとして析出する際、コランダム種子結晶部以外には析出しないので雑晶の生成が妨げられる。溶媒を水に代えてアルカリ溶液とした場合は、アルミナ分の溶解度を上げるため結晶の成長を促進し結晶の巨大化が容易になる。

本発明において着色剤として水またはアルカリ水溶液に可溶性の金属塩を0乃至5モル/lを加える理由は水熱合成法により生成せられるコランダム単結晶の形状および色相を任意に調整するためである。本発明

は以上のごとき目的を達成するために種種実験研究の結果着色剤として水またはアルカリに可溶性の金属塩を0.001~1 モル/l添加すると生成したコランダムに靱性を生じ、優れた研摩性を示すに至る。このような着色剤の一例を挙げると次の通り

1 硫酸塩

CuSO_4 、 NiSO_4 、 FeSO_4 、 $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$ 、 ZnSO_4 、 CoSO_4 、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 、等

2 硝酸塩

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、等

3 塩化物

CuCl_2 、 CoCl_2 、 CaCl_2 、 MgCl_2 、

4 その他の酸塩

K_2CrO_4 、 KMnO_4 、 NaBiO_3 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、その他 Cr 、 Ni 、 Mn 、 Cr 、 Fe 、 Ti 、 Bi 、 Co 、 Th 等の塩類

以上のごとき種種の着色剤のいずれか一種または一種以上を0.001~1 モル/l添加することによりコランダム単結晶の任意の結晶面の発達した形状および色相のものが得られる。

コランダム結晶の主な結晶面は次表の通りである。

第 1 表

コランダム結晶の主な結晶面

結晶面種別	記 号	C面との角度
c	(0001)	0° 00'
m	(10 $\bar{1}$ 0)	90° 00'
a	(11 $\bar{2}$ 0)	90° 00'
r	(10 $\bar{1}$ 1)	57° 35'
n	(02 $\bar{2}$ 1)	61° 11'

これらの着色剤の種別により結晶面のいずれが発達※

第 3 表

結晶面発達の状況

〔結晶形〕

着色剤 (色相)

1	n面あり r面なし	n, c	〔C〕	H_2O 、 NaOH 、 Na_2CO_3 (無色)
		n, c, a	〔F〕	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (無色)
		n	〔B〕	CuSO_4 、 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 、 ZnSO_4 (maple)
		n, a	〔D〕	FeSO_4 、 $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$
2	n面、r面ある	n, r, c, a	〔J〕	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ (bronze)

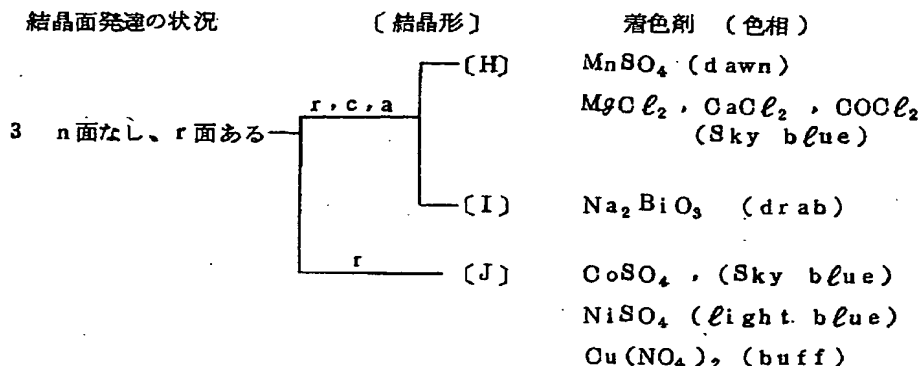
するかが定められる。これは着色剤に各個有の物性による。

結晶形を例示すると第2図の通りである。添加物の種別と結晶形および色相との関係は次表の通りである。

第 2 表

添加物の種別	種結晶育生の場合の結晶形の一般的傾向	色 調
CuSO_4 (470℃以上)	n面なく、r面発達	茶
" (470℃以上)	n面発達	無 色
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	r面発達	茶
FeSO_4	n面	無 色
$\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$	n面	"
CoSO_4	r面発達	青
CoCl_2	r面 "	"
NiSO_4	r面 "	"
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	n面 r面共存	茶 黄
MnSO_4	r面 "	桃~赤
ZnSO_4	n面 "	無 色
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	n面 "	"
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	n面 "	橙~黄
NaBiO_3	a面 "	茶~黄
K_2CrO_4	n面、r面共存	赤~桃
MgCl_2	r面発達	無 色
CaCl_2	r面 "	"
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	a面発達	"
$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$	n面、r面発達	"

添加物による結晶形の変化および着色の傾向は次表の通りである。



コランダムの結晶は六方結晶形であり、主な結晶面は第1表に示す通り、これにより構成される結晶形は第2図に示す通りである。

これに対しCu, Ni, Co, Fe, Zn, Bi, Cr, Th, Tiなどの金属塩を添加した場合は第2図に示すごとく様々な結晶形の巨大晶コランダムを得ることができる。これらの着色剤を添加すると多くの場合異種陽イオンがコランダム中に固溶して着色コランダムの単結晶ができる。それぞれの添加物の結晶形に与える効果および着色相については第2表に示す通りである。

これら結晶形の変化は添加物による各結晶面の相対的成長速度の変化に基づく現象であり、一般に相対的成長速度の遅い結晶面が現われることになる。

以下本発明の巨大晶コランダム単結晶の製造法の実施例について述べる。

実施例 1

100 ml内容積の耐熱鋼製耐圧容器中に、上部に種子結晶0.500 gを懸吊し、400℃に保ち、下部に原料水酸化アルミニウム15 gを置き、1規定の苛性ソーダ溶液20 mlと弗化アルミニウム1 gを封入し、下部を450℃に保つた。10日間後種子結晶は平滑な面を持つ1.030 gの結晶に成長した。原料の水酸化アルミニウム部ではわずかにコランダムが見出された。

実施例 2

温度差を設けない内容積8 mlの耐熱鋼製耐圧容器中に水酸化アルミニウム5 gと弗化ナトリウム0.1 gと、1規定の苛性ソーダ5 mlとコランダム種子結晶0.100 gとを封入し、440℃で14日間保持したところ、種子結晶は0.42 gに成長した。

実施例 3

温度差を設けない内容積8 mlの耐熱耐圧容器中に水酸化アルミニウム3 gと弗化アルミニウム0.07 gと1規定の炭酸ソーダ4 ccと、5モル/lの重クロム酸カリ溶液1 ccとをコランダムの種子結晶0.27 gとともに充填し、440℃で60時間加熱することによつて種子結晶表面の結晶を成長させ0.37 gの美麗なルビーが得

られた。

実施例 4

容量12 ccのオートクレーブ中に、原料水酸化アルミニウム3.00 g、 NaBiO_3 0.10 g、弗化アルミニウム0.075 g、および1N- Na_2CO_3 溶液7 ccを入れ、さらに種子結晶として8 mm×8 mm×2 mmのO軸に直角な板状コランダム単結晶(重さ0.45 g)を入れて450℃に100時間保持して、種子結晶を成長させた。同様の方法を4回繰り返した結果、種子結晶は1.21 gに成長した。結晶成長は主としてO軸方向に起り、n面は全く現われず、r面およびa面が発達した黄色単結晶が得られた。

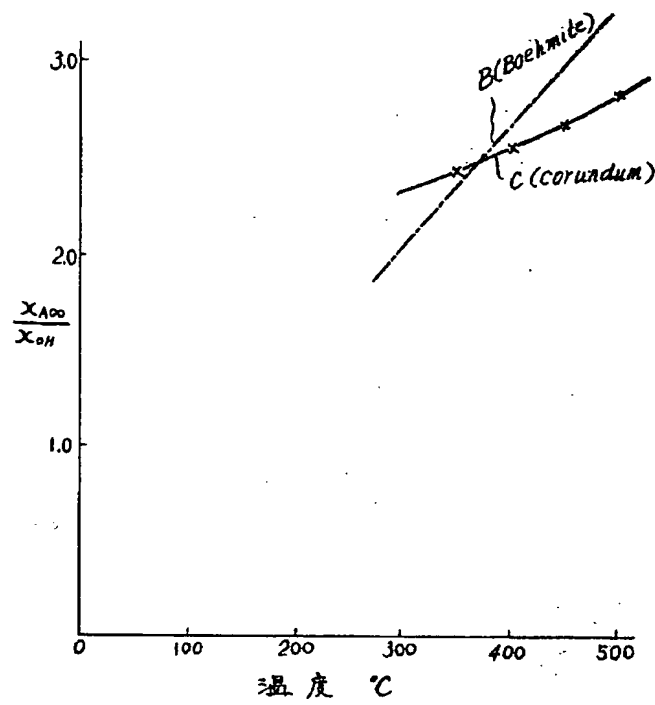
なお本発明において圧力容器内の圧力は充填率と温度から一義的に定まり、圧力容器の大きさに関係がない。第3図にこれを図解した。

特許請求の範囲

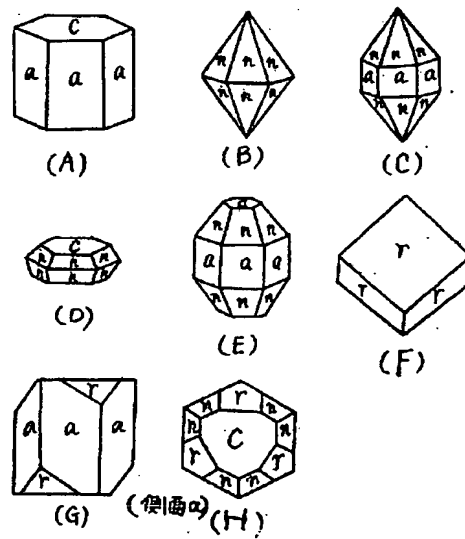
1 圧力容器中に水酸化アルミニウムを充填し、その残りの自由空間の20～80%の充填率となるよう溶媒として水またはアルカリ水溶液を充填し、これに水に可溶性の弗化物0.001乃至1モル/lを加え、385乃至500℃に加熱し、圧力容器内の原料部と結晶部との間に0乃至100℃の温度差をつけ、水熱合成により結晶部に懸吊したコランダム種子結晶を成長せしめることを特徴とする巨大晶コランダム単結晶の製造法。

2 圧力容器中に水酸化アルミニウムを充填し、その残りの自由空間の20～80%の充填率となるよう溶媒としての水またはアルカリ水溶液を充填し、これに水に可溶性の弗化物0.001乃至1モル/lと、着色剤としての水またはアルカリ水溶液に可溶性の金属塩類0.001乃至5モル/lとを加え、385～500℃に加熱し、圧力容器内の原料部と結晶部との間に0乃至100℃の温度差をつけ、結晶部または原料部に装入したコランダム種子結晶の表面に着色層を形成し、水熱合成に際し結晶の形状および色相を任意所望のように調整することを特徴とする巨大晶着色コランダム単結晶の製造法。

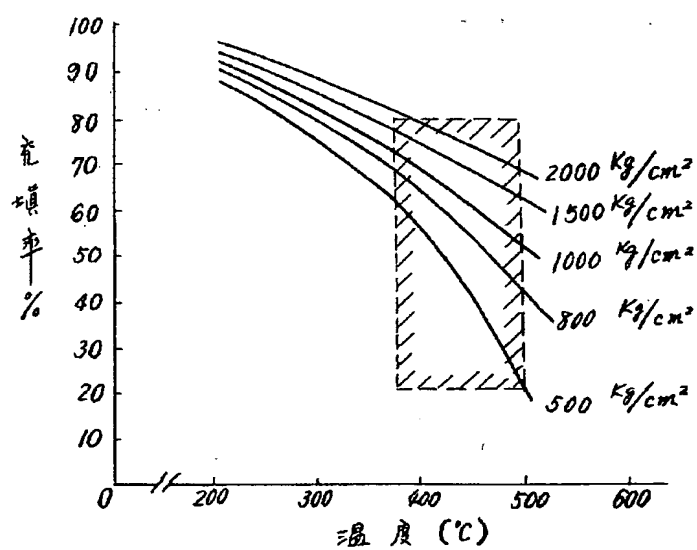
第1図



第2図



第3図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.